



TITLE:

分光學と光化學反應

AUTHOR(S):

北川, 徹三

CITATION:

北川, 徹三. 分光學と光化學反應. 物理化學の進歩 1932, 6(1-3): 88-112

ISSUE DATE:

1932

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45939>

RIGHT:

分光學と光化學反應

北 川 徹 三

本文は 1931 年に催された光化學反應に關する Faraday Society の一般討議⁽¹⁾に於て、R. Meeke の爲した演説 (Trans. Farad. Soc. 27, 357, 1931, Introductory Paper) と、Physikalische Zeitschrift. Bd. 33, (1932)⁽²⁾ の巻頭に載せられた同氏の綜説とを基として譯出したものであるが同時に分り易くする爲に不必要な部分を削り、又多少筆を加へた箇所もある。原文は光化學反應の初期反應に關して、分光學の立場から之を見て相當まとまつた觀念を與へ得る事と思つたので紹介する事にしたが、この爲に原著者の文意を傷ける様な事があれば全く筆者の罪である。

緒 論

光化學反應に關しては嘗て “Photochemical Reaction in Liquids and Gases” と云ふ題で 1925 年の Faraday Society 一般討議の席上に於て論ぜられた事があつた、然し當時論議された主たる問題は Stark-Einstein の光化學當量説 が果して實驗的にどの程度迄の確かさを持つてゐるものであるかと云ふ事であつた。所が今日に於ては既に Stark-Einstein の法則は光化學反應の初期反應(第一次反應)に於ては嚴密にあてはまるものであると信ぜられてゐる。即ち一個の光量子 $h\nu$ を吸収したが爲に、唯一個の分子が反應にあづかり得る状態になる、言ひ換へれば第一次反應の量子生成率(一個の光量子毎に反應する分子の數)は正しく 1 である。然し乍ら實際に存在する多くの光化學反應を見るにその量子生成率が嚴

格に1に等しい場合は甚だ少くて、多くは1よりも小なるか、又は1より大となる場合もある。此の様な實例は、一見すれば Einstein の法則が事實に適合してゐないかの様に見える。然し斯かる場合には第一次の反應(光を吸収して分子が活性化する反應)に續いて起る第二次の反應(活性分子が第二次的に他分子と衝突して化學反應を起す)の有無並びにその性質、數などを研究してみる必要がある。斯くして第二次の反應中に、活性分子を取り去る様な反應が存在すれば量子生成率は1よりも小となり、反對に一個の活性分子の爲に數多の反應が逐次連鎖的に誘發される所謂連鎖反應が存在すれば、その値は 10^6-10^9 ともなり得るのである。

扱て光化學反應が起る爲の原則としては反應すべき分子は先づ光を吸収しなければならない。即ち光の吸収無くしては光化學反應は起り得ないと云ふ事は當然の事であつて、古くから Draper の法則として知られてゐる。又電氣化學に於ける Faraday の法則と同様に光化學に於ても亦、反應した分子の數は吸収した光の量に比例すると云ふ事が言へる。次に Einstein の法則から考へられる事は吸収された一個の光量子 $h\nu$ は少くとも一個の分子の活性化エネルギー E に等しいエネルギーを持つたものでなければならないと云ふ事である。それ故に光化學反應を起し得る光の内、 $E=h\nu$ で與へられる振動數 ν を持つた光は、必要なる最も長い波長の光に相當するわけであるが斯の如き境介點の波長を實驗的に見出す事は困難である。それは兎も角、一個の分子 M が光量子 $h\nu$ を得て活性状態にある分子 M' となつたとすれば Einstein の法則によつて

$$M + h\nu = M'$$

で表はさる、扱て此處に便宜上 M' と記した分子は事實上如何なる意義を有するものであらうか、即ち光吸収に依つて分子内に如何なる變化が起るものであるかと云ふ事は今日の光化學に於ける問題の第一でなければならない。即ち今日光化學上問題となるべき點は

(1) 是迄不活性であつた分子が光量子 $h\nu$ を吸収したが爲に、如何にして反應し易い活性状態となり得るか、その機構如何と云ふ問題である。

次に斯くの如くして活性化を了つた分子はその活性化エネルギーを以て他の分子と衝突して、化學變化を起し始めて普通の光化學反應を完成する。即ち活性分子は第二次反應に入らなければならない。第二次反應が如何なる形又は數を持つてゐるのかと云ふ事はその反應の量子生成率を考察する事によつて明かになる。量子生成率は只第二次反應の性質如何によつて種々の値を取り得るものである事は既に述べた通りであるからである。それ故に今日光化學に於て問題となるべき第二は、

(2) 活性状態となつた分子は、次に第二次的に如何なる反應を惹き起すものであるかと云ふ事になる。これらは勿論氣體反應に於ても其他液體、固體の反應に於ても問題となるべき點である。

我々は茲に光化學上考ふべき二の問題を與へられたわけであるが本文に於ては第二次反應に迄は立ち入らずに只第一次反應に関する問題 (1) に就て簡単に分光學の立場から論じて見ようと思ふ。現今の分光學の進歩よりしては、未だ液體及び固體の分子構造に關しては之を詳細に云々する事を得ない。唯氣體の分子に就てのみある程度迄之を論ずる事が出来るので、以下に述べんとする光化學反應は主として氣體反應に就てある事を斷つておく。

按て問題(1)に對して答へるべき解答は大別して次の二の場合に分けられる。

[1] 光量子 $h\nu$ を吸収したが爲に分子は刺戟状態となる場合、即ち分子は $h\nu$ に相當したエネルギーを有する、より高い Bohr 状態に持ち來される場合。

この場合刺戟分子は或は自己の有する刺戟エネルギーを衝突によつて他の分子に與へ、エネルギー授受の媒介者として働く事があり (増感反應)、或は刺戟状態そのものが反應し易い分子構造に變化する事があり、或は第二次的衝突によつて分解を受ける事もある。

〔II〕 光の吸収によつて分子は原子に解離する場合。

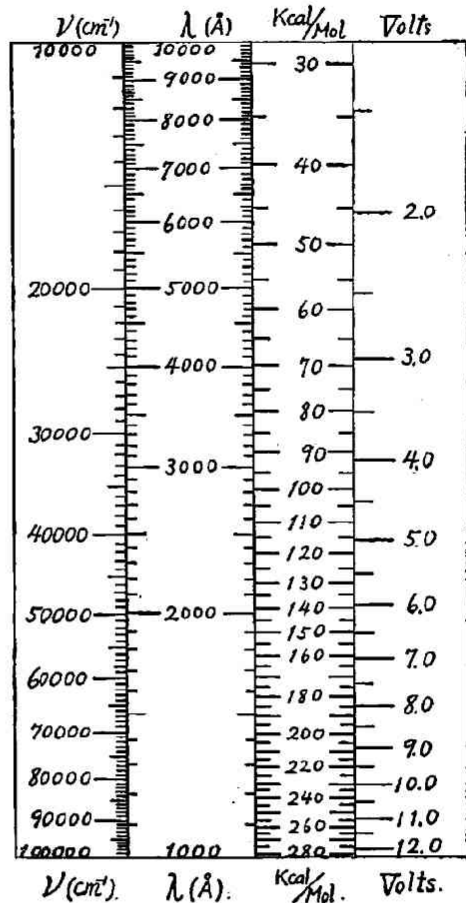
解離した原子は再び元の分子に再結合するまへに他の分子と衝突して、化學反應を起し、新しい化合物を作る。此の場合は更に、分子内に於ける電子轉移に伴ふ分解機構の差異によつて、又二つに分けられる。即ち、第一次解離 (Primary dissociation) と Prädissoziation とである。

故に以上三の場合の一々に就て、今日迄得られた分光學上の智識を基にして、更に審しく考へてみる事にしよう。

第一圖は 原論文に掲げられた尺度圖であるが、分光學に於て一般に用ひられてゐる四個のエネルギー單位を比較對照するのに便利であるので、比較し易い様に原圖を少し改めて再

録した。 ν は真空中に於ける 1 cm 内の光波數、 λ は \AA を單位とせる光の波長、Kcal/Mol は 1 Mol に對する熱量單位、及び Volt は電子衝突のエネルギーに相當する電位差單位

第 一 圖



1. 刺戟分子(原子)による光化學反應

一般に氣體分子は分子内エネルギーとして、三種のエネルギーを含んでゐる。即ち分子の重心の周りの廻轉、分子軸(二個の原子核を結ぶ直線)に沿ふ原子の振動、及び電子状態の三種のエネルギーである。これらはすべて周期運動に關係してゐるので、エネルギーは量子化されてゐる。Bohr によれば分子があるエネルギーを持つた一の量子状態から他の量子状態に移つた場合には、その差に相當するエネルギーは $\Delta E = h\nu$ によつて規定される振動數 ν を有するスペクトル線として發起又は吸収される。今分子内に廻轉のエネルギーの變化のみが起れば、そのスペクトルは廻轉スペクトルとして遠赤外部 ($>20-30 \mu$) に現れる。光の吸収によつて廻轉のエネルギーを増加せしめる事は、無極分子に於ては不可能で有極分子に於ても回轉量子數に 1 を増加せしめるに過ぎない。而もそのエネルギーは、大體 1.5 kcal 以下の値のものであつて、到底廻轉のエネルギーの變化のみによつて光化學變化を起す事は出来ない。次に分子内に振動のエネルギー變化が起れば、スペクトルは近赤外部に廻轉振動スペクトルとして現れるが、單なる光の吸収による振動のエネルギーのみの變化によつて起された光化學變化も未だその例が無い。夫れ故に光の吸収によつて化學反應が起るが爲には常に電子状態に變化が起らなければならないのである。電子状態の變化によるスペクトルは可視及び紫外部 ($<1 \mu$) に現れるから、分子内に電子轉移を起さしめる爲には我々は少くとも 25-30 kcal のエネルギーを要する。即ち可視光線及び紫外線のみが光化學反應を起さしめるに對して活性であると云はれてゐる事實を、かゝる純分光學的立場からしても理解する事が出来る。次にこの場合を分けて二とする。

[A] 刺戟分子(原子)はエネルギー授受の媒體として働く場合

螢光の消滅 吸収した光のエネルギーを再び光として輻射する、即ち螢光能を有する刺戟分子に他の分子が衝突して、その刺戟エネルギーを受けとり、それによつて化學反應が起る場合がある。この場合には勿論螢光作用は著しく衰へる。

螢光作用の消滅は又他の不活性瓦斯の混入によつても起る。

例へば強く螢光を發する氣體、即ち Hg 又は J_2 の蒸氣に、不活性な氣體例へば He , Ar , N_2 等を混入した場合には不活性氣體の分壓が増加するに随つて螢光は次第に減少する。此の場合 Hg 又は J_2 の刺戟エネルギーは衝突分子の熱運動のエネルギーとして失はれる。そして螢光消滅作用の強さは混入した不活性瓦斯の壓力、性質等に影響される。

今若しかゝる不活性分子の代りに潜在的活性な H_2 , O_2 , 或は Cl_2 の如き分子を混合すると、もし授與されるエネルギーが相當大きければこゝに始めて光化學變化が起る。即ち刺戟エネルギーは主としてこれらの分子の解離エネルギーとして用ひられるのである。この反應は螢光能の一部の消滅した事によつて起るからその量子生成率は一般に 1 よりも小であつて、壓力に非常に影響されると云ふ事が想像できる。即ち言ひ換へると反應は二分子反應或は三分子反應の形となつて起る。併し勿論非常に大きな量子生成率を伴つた連鎖反應が現れる場合は例外である。(連鎖反應の最も典型的な例は、 H_2 と Cl_2 との光による HCl の生成、又は H_2 と O_2 との化合である。此等の反應に於ても初期反應にはやはり活性化のエネルギーが必要であつて、 HCl 生成の場合には Cl 原子を作る爲の 57 kcal, 又 H_2O 生成の場合には O 原子を作る爲の 118 kcal が活性化エネルギーとして必要である。)

次に斯の如き螢光の消滅による光化學反應の量子生成率を計算してみよう。 γ を量子生成率とする。即ち一個の吸収光量子 $h\nu$ 毎に、他の分子 $[M]$ と衝突して反應する刺戟分子 (原子) の數である。次に $k[M]$ を以て、一秒間内に反應を起す有効衝突數、 τ を刺戟分子 (原子) の平均生命とする。即ち τ の後には刺戟分子 (原子) は或は螢光 (再輻射) により或は他分子との衝突によつて (無効衝突) 再び元の正規状態に歸るものである。この場合は γ 次の式で與へられる、

$$\gamma = \frac{(\tau k)[M]}{1 + (\tau k)[M]} *$$

普通の壓力の下に於ては $(\tau k)[M] \gg 1$ 即ち平均生命と有効衝突数の積は 1 よりも非常に大であると考へられる場合がある。この場合には $r=1$ (max) となつて實際にはすべての刺戟分子が全部反應にあづかる事になる。これに反して壓力を段々に減少してゆくと、それに従つて衝突回数は少くなり、 r は漸次小さくなる。遂に $(\tau k)[M] \ll 1$ になると r は $(\tau k)[M]$ に比例する。

次にこの系内にいくらかの不活性瓦斯を混入した場合を考へてみる。刺戟分子の平均生命として、非常に稀薄にせられた場合のそれを考へて、これを τ_0 で表はす。即ち平均生命 τ_0 の後には刺戟分子は只光の輻射のみに依つて正規の状態に歸りうるものである。 c を以て有効と無効とに拘らず刺戟分子を取り除く全衝突回数とし、 $[p]$ を氣體の全壓力とする時は

$$r = \frac{(\tau_0 k)[M]}{1 + (\tau_0 c)[p]}$$

で表はされる。

此の場合は前の場合と異つて量子生成率は常に 1 よりも小さい事が分る。然しこゝに量子生成率を増大して 1 に近づける爲に二つの可能性を考へる事が出来る。即ち (i) 刺戟状態にある分子 (原子) の平均生命 τ_0 を伸ばす事。(ii) k を増加せしめる事。言ひ換へれば反應分子の作用面積 (Wirkungsquerschnitt) を大きくする事である。次に我々はこの二つの可能性について實例を擧げて考へて見る事にしよう。

準安定分子(原子)による反應。普通刺戟分子の平均生命は(稀薄状態に於て)約 10^{-8} sec 程度のものであるが、中には $10^{-2} - 10^1$ sec の平均生命を有するものがある。即ち準安定 (metastabil) 原子又は分子である。準安定状態にある分子

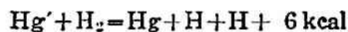
* 單位時間に反應にあづかる刺戟分子 (原子) の数は $k[M]$, 反應に入らずに平均生命 τ_0 の後に刺戟状態を失ふ分子の数は $\frac{1}{\tau_0}$ であるから、量子生成率は

$$r = \frac{k[M]}{\frac{1}{\tau_0} + k[M]}$$

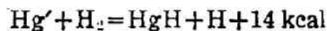
で表はされる。

(原子) がその刺戟状態から元の正規状態への復歸は分光學的に禁ぜられた轉移であるので、發する螢光は非常に稀薄な氣體の場合でない限り觀察され得ない。この様な準安定分子(原子)を用いた光化學反應は往々理論的の量子生成率 1 に近い値を與へるものが多い。

古くからよく知られた例では水銀の蒸氣がある。即ち Hg の蒸氣に λ 2536 (Å 單位) の光をあてると Hg の正規状態 1S から刺戟状態 3P_1 に移る。 3P_1 の直ぐ下には 3P_0 (λ 2656 に當る) なる準安定水準がある。 3P_1 にある Hg は他の Hg との衝突によつて、或は他の氣體 (N_2) との衝突に依つて容易に一部のエネルギーを失つて、準安定状態の 3P_0 に移る事が出来る。それ故に Hg 蒸氣に λ 2536 (水銀ラムプより) の光を當てる事によつて約 107 kcal/Mol (λ 2656 に相當する) のエネルギーを與へる絶好の媒介者を得る事が出来る。斯の如き刺戟水銀蒸氣の増感作用を利用して化學反應を起さしめた最も有名なものは Franck と Cario⁵⁹⁾ の H_2 から H の原子を作る反應である。水素分子の分解が (分解エネルギーは 101 kcal) $Hg(^3P_0)$ との直接の衝突によつて

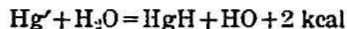


となつて起るか又は中間に HgH を生じて (Compton⁶⁰⁾ Gaviola 及び Wood, Beutler⁷⁾ 及び Rabinowitsch⁵⁹⁾ によつて考へられ又 HgH のバンドスペクトルの發現によつても實證せられた如く) 次の如く進むか



は今問題とする所ではない。要は只 Hg の 3P_1 の直ぐ下にある準安定状態 3P_0 の存在の爲に量子生成率が著しく高まり得ると云ふ事にある。

水銀蒸氣は H_2 のみならずこの他に種々の炭化水素、或は H_2O の分解に際しても重要な光化學的増感劑である。即ち



然し乍ら分解せられるべき分子の分解熱は 107 kcal よりも、(HgH を作る場合に

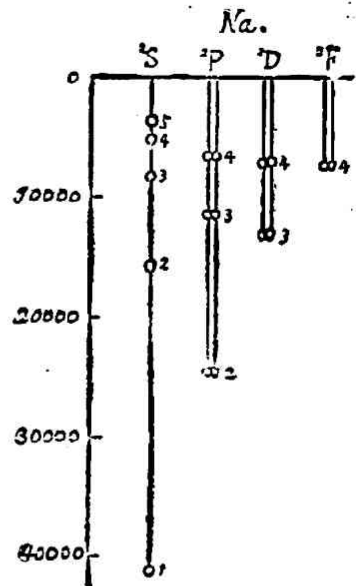
は 115 kcal) 小なるものでなければならない。夫れ故に O_2 又は CH_4 はかゝる光化學的方法によつては分解する事は困難である。(分解エネルギー: O_2 , 118 kcal, CH_4 ~ 115 kcal) ⁹⁾ Hg 原子以外に於ても斯くの如く平均生命の長い準安定状態を有するものがある。その最も苦しい例は活性酸素である。 N_2 は約 190 kcal を持つ準安定状態をとり、結合手の一つは分離する ($\dot{N}=\dot{N}$)。この状態の活性な事は論を俟たないが、然し純光學的にこの反應を利用するには λ 1500 の様な短い波長の光を必要とするので不便である。 H_2 も同様の高さに準安定状態 ($^3\Sigma=270$ kcal 即ち λ 1050) を持つてゐるが、更に低いエネルギー (101 kcal) で既に活性な H 原子を得られるので、これは大して重要でない。更に此處に付け加へておきたいのは活性酸素である。これは非常に低い刺激エネルギーを持つてゐる。即ち普通空気中の酸素の弱い吸収スペクトルが $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ によつて赤部に現れるが、最近この $^1\Sigma$ 状態は準安定であつて平均生命約 7 sec を有してゐる事が分つた。¹¹⁾ このバンドの現れるスペクトル部分は λ 7600 であるから、殆ど光化學的に活性な最も長い波長である。即ち 37 kcal (λ 7600) より小さい反應熱をもつてゐる光化學的分解はこの活性酸素によつて起され得ると想像する事ができる。例へば O_3 の分解の如き反應がそれであるが、地球上空に於けるオゾンの發生分解にこの活性酸素が大きな役割をしてゐるものと思はれる。¹²⁾

共鳴現象による反應 量子生成率 γ を増大せしむる (即ち n を大きくする) 今一つの方法は作用面積を大きくする事である。これはエネルギーの間の共鳴現象によつて可能である。即ち二分子が衝突 (接近) の瞬間に互に内部エネルギーを交換する確率は、その際に授受される運動のエネルギーの小さい程大きいのである。或はもつと化學的の語を借りて言へば衝突によつて起る反應の反應熱の小さな程生成率は大きいと云ふ事になる。(もし衝突の際發生するエネルギーが餘りに大きいときには過剰のエネルギーを取り去る爲に三分子衝突が必要になる。)

二エネルギー共鳴現象の最も苦しい例は Na と Hg との混合蒸氣である。¹³⁾ これ

に水銀燈の $\lambda 2536$ 線を照射すると Na の $7^2S \rightarrow 2^2P$ による二重線 $\lambda\lambda 4423/4420$ が著しい強さで螢光として現れて来る。所謂増感螢光 (Senisibilisierte Fluoreszenz) の著明な例である。これは何故かと云ふと $\lambda 2536$ によつて刺戟された Hg 3P_1 原子は丁度 Na を正規状態 1^2S から 7^2S に刺戟するエネルギーに殆ど等しいエネルギーを持つてゐるので (Na 原子のエネルギー階段圖式は第二圖に示す通りである) その間に共鳴が起り, Na 原子は刺戟され同時に Hg 原子は正規状態に歸る。斯くして多量に生じた Na 7^2S 原子は次に 2^2P 状態に落ちて二重線 $\lambda\lambda 4423/4420$ を強く出すのである。今もしこれらの混合蒸氣

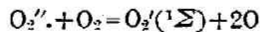
第二圖 Na 原子の項圖



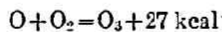
に更に N_2 瓦斯を混すると 3P_1 Hg 原子は容易に一部のエネルギーを N_2 の振動及び廻轉のエネルギーとして失つて 3P_0 の状態になる。この場合には Na は前と異つて $5^2S \rightarrow 2^2P$ による二重線 $\lambda\lambda 4752/4748$ を螢光として強く出す。何となれば 3P_0 Hg 原子は丁度 5^2S Na 原子とそのエネルギーが等しいからである。活性窒素の發する種々なる螢光現象もこの様なエネルギーの間の共鳴作用として説明されるものが多い。

以上の例は共鳴作用によつて受け渡しされたエネルギーは再びスペクトル線として放射されるものであるが (これは共鳴現象の鋭敏な検査法である) 共鳴作用が光化學反應の量子生成率を増加せしめる場合の例としては既に述べた刺戟水銀原子による H_2 或は H_2O の分解がそれである。然し只今は残念ながらこの興味ある反應を詳細に論ずる餘裕を持たないが、只一つ今迄取り扱はれた事のない紫

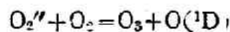
外線によるオゾンの生成に關して一言付け加へておきたい。水銀燈の光の内では $\lambda 1850$ が O_2 によつて強く吸収される唯一のものであるが、斯くして刺戟された O_2'' は正規の O_2 と衝突して、これを解離し (118 kcal), 自身は丁度 $^1\Sigma$ の準安定状態に歸るに相當したエネルギーを持つてゐる。即ち、



なる反應が共鳴作用の結果として起り、これに次いで



が起る。今一の可能な反應は $\lambda 2020$ 以下に於て、直接に O_3 と準安定原子 $O(^1D)$ が出来るものである。



上空に於けるオゾンの生成もこの様な風にして出来上るものである事は疑を代入ない

量子生成率 以上述べたこの種の光化學反應の特徴はその量子生成率が連鎖反應を含む場合を除いては常に1よりも小さくて、壓力によつて大いに影響されると云ふ事である。そしてこの量子生成率は一方共鳴現象の作用によつて他方準安定状態の存在の爲に大きくなし得る可能性がある事を述べた。この兩者何れが生成率をより大にするかと云ふ事は一概に云ふ事は出来ぬが、生成率は決して1にならない事は、衝突の際にエネルギーの一部は熱エネルギーとして失はれてゆく事から明かである。

第一表に今迄例證した原子の分解のエネルギーと準安定エネルギーとを掲げる尙此の他にも適當な準安定状態を有する分子が存在するか否か、(例へばハロゲンなどに於て) 又は今の理論が液體或は固體の場合にもあてはまるかどうかと云ふ様な事は今直ちに答へる事は出来ない。

[B] 光吸収が分子内結合様式の變化を生ずる場合。

次に我々は光を吸収して活性化された分子(原子)が單なるエネルギー受渡し

第 一 表

	O ₂	N ₂	H ₂	H ₂ O	Hg
準安定 λ	7600	1500	1050	—	2656 (2583) (1850)
エネルギー Kcal	37	190	270	—	107 (112) (154)
解離 λ	2470	1350	2300	2550	
エネルギー Kcal	118	210	101	112	

の媒介者として働らく場合でなくして、光の吸収が分子自身の構造を変化する場合を考へてみなければならない。今日分光學に於ては分子の吸収スペクトルに現れる帯を分析する事によつて、分子内の結合様式即ち一重、二重、三重結合の有無或は光によつて刺戟された結果結合様式に如何なる變化をうけるかと云ふ事を知る事が出来る。(Meeke; Leipziger Vorträge über Molekülstruktur, S.23—58, 1931) 今分子の核振動数を ω とし、慣性能率を I とすれば *

$$K = 2 \pi^2 \omega^2 I$$

と云ふ表現式は互に結合してゐる核の間の距離を二倍にするに要する仕事を表はしてゐる。この値は原子間の結合様式に關係して来る數字である。今例を C, N, O の互の間の二原子化合物分子にとつてみると(有機化合物にとつて重要である) 第二表に示す様にそれらの種々の組合せの分子の ω , r 及び K の平均値が分子内の

* 量子数 j なる一の廻轉水準のエネルギーは cm^{-1} 單位で

$$F(j) = B j(j+1) \equiv \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} j(j+1)$$

で與へられるから、一の帯の微細構造分析によつて、核距離 r 従つて慣性能率 I (μr^2) が判る。 h はプランク恒數、 c は真空中の光の速さ、 μ は二原子の有効質量 ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$) である。

又量子数 v なる一の振動水準のエネルギーは

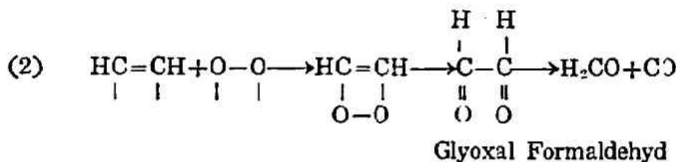
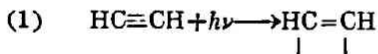
$$F(v) = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - x \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

で與へられるから、多くの帯の帶頭分析によつて、核振動數 ω を求める事が出来る。 x は非調和係數である。

第 二 表

	核振動数, ω	核距離, r	分子結合度, K	
$X \equiv X$	$2200 \pm 120 \text{ cm}^{-1}$	$1.12 \pm 0.03 \text{ \AA}$	$79 \pm 6 \text{ Volt}$	$26 \times 3 \text{ Volt}$
$X = X$	1650 ± 140	1.23 ± 0.04	54 ± 6	27×2
$X - X$	1025 ± 180	1.50 ± 0.05	27 ± 7	27×1

一重、二重、三重結合に相當して統計的に三つの群に分けられるのを見る。この内から三重結合を持つた分子 N_2 , CO , C_2H_2 (isostere) をとり出してみると驚く程その性質が分光學的に類似してゐる(第三表)。是等の三分子は共に正規状態に於ては、三重結合を以て飽和した電子殻 ($^1\Sigma$ 項) を持つてゐる。然るに紫外に於ける ($< \lambda 2200$) 二個の吸収帯に吸収が起ると三重結合は開いて二重結合となり、電子殻は不飽和となつて ($^3\Pi$ 及び $^1\Pi$ 項), 反應し易い形となる。それ故にアセチレンの光化學的變化は次の様に書く事が出来ると思ふ。



同様に O_2 , H_2CO , C_2H_4 の様な二重結合を持つた分子は光を吸収したが爲に二重結合は開いて一重結合となり核振動数に變化を來して反應し易い形になる(第三表)。將來分光學は斯の如き方面に於ても尙重要な進路を見出す事が出来るものと思はれる。

II. 解離原子による光化學反應

光の吸収による分子の解離 光の吸収は分子を單に刺戟状態に置く代りに、更に進んで直ちに原子に分解して下ふ場合がある。1925 J. Franck は始めてこれに

第 三 表

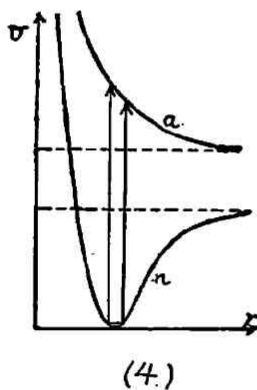
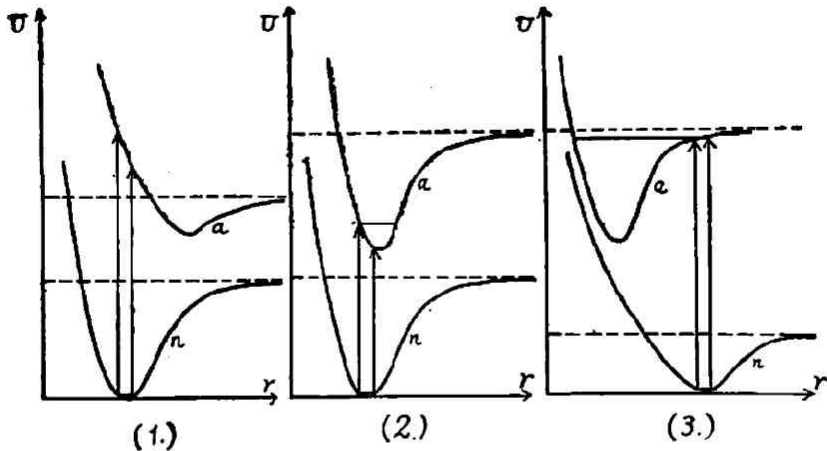
三重或は二重結合 を有する分子		核 振 動 数, $\omega(\text{cm}^{-1})$		
		正規状態	刺 戟 状 態	
$\text{X}\equiv\text{X}$	$\text{N}\equiv\text{N}$	2345	1720	1680
	$\text{C}\equiv\text{O}$	2150	1725	1500
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1975	1710	1365
$\text{X}=\text{X}$	$\text{O}=\text{O}$	1555	710	
	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	1770	830	
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1623	?	

關して次の如き説明を下した。即ち吸収スペクトルに現れる多くの帯を長波長より短波長へとたどつて行くと帯と帯との間隔は次第に狭くなり、遂にある收斂點に達しこの點からスペクトルは連續になる。而して帯の收斂する所と連續スペクトルとの境介の波長は分子の解離に必要な最も長い波長の端であつて、その振動數から解離熱が容易に計算される。例へば J_2 ¹⁶⁾ に於ては收斂點の波長は丁度 4995 であるから、解離熱は 56.8 kcal と決定される。

收斂點を越えて更に波長の短い部分即ち連續スペクトルの現れる部分では、到る所で分子の解離が行はれてゐるのであるが、これを實際に證明した實驗も少ない。例へば Dymond¹⁷⁾ に依れば長波長の方では盛に螢光を發してゐる J_2 の蒸氣が、收斂點を越すと同時に消失する。Bonhoeffer 及び Farkas¹⁸⁾ は解離による著しい壓力の増加と共に化學的活性が強くなることを示し、又 Senftleben²⁰⁾ は熱電導度の増加する事を以て Turner¹⁹⁾ は原子から出る線スペクトルの發現する事を以て共に分子の解離を實證してゐる。以上述べた事から分子は光化學的に原子に解離をする事は明かである。そこで我々は一步を進めて、凡そ吸収スペクトルに於て連續スペクトル(即ち量子化されてゐない)が現れたならば必ず分子の分解を伴ふと云ふ事を一般的に言ふ事が出来る事を申添えておきたい。

$U(r)$ 曲線と Franck-Condon の法則 上述の収斂點は吸収帶によつては、たとへ同一の氣體に於ても、明かに見られる場合(例へば O_2 の紫外吸収)とそれが現れない場合(例へば O_2 の赤部吸収)とがある。これを説明する爲に Franck-Condon の法則に依るとよく判る。第三圖(1), (2), (3), は分子の位置のエネルギーを核の距離の函數で表はした所謂 $U(r)$ 曲線であつて、圖の下曲線(n)は正規状態上の曲線(a)は刺戟状態を表はしてゐる。而して上下二曲線の相對的位置によつて下の三の場合に區別する事が出来る。即ち(1)分子は電子轉移によつて、分子結合力を弱めるもの。(2)結合力が同一なるもの。(3)一層結合力を強めるものゝ三種である。Franck-Condon の法則によれば電子轉移は原子核振動に比べて非常に瞬間的に起るから、電子轉移の瞬間には核の間の距離及びその相對速度は不變であると見る事が出来る。今取扱つてゐる様な温度の場合には分子は正規状態の最も低い振動階段にあるから、第三圖(1), (2), (3)に於て矢で示した様に吸収が起る。即ち(1)に於て刺戟されたる状態はその状態の解離エネルギーよりも高い振動のエネルギーを得てゐるから分子は半振動の後には二個の原子間の距離が無限大となつて分解をする。(3)の場合には殆ど解離する近くまで持ち來される。只(2)の場合にのみ普通の帶狀構造のスペクトルを認める事が出来る。即ち電子刺戟によつて振動のエネルギーを著しく高める事の出来るのは(1)及び(3)の如く、分子の結合力が刺戟の爲に著しい變化を被むる場合である。ある時はこの様な過大の振動のエネルギーを受けたものが光化學反應の出發點となる事もある。そして吸収スペクトルに於て帶の収斂する點と連續スペクトルとが規則正しく發現する場合は只(1)の如く電子轉移によつて分子の結合力が著く弱められる場合に限るのである。斯くの如き分子の例として J_2 の他に Cl_2 , Br_2 , O_2 , H_2 などがある。

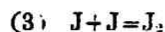
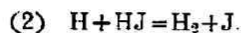
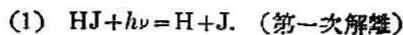
此の他に特別な場合として帶狀構造も収斂點も現れずに只連續スペクトルのみが現れる事がある。例へば HJ ²²⁾, アルカリ金屬のハロゲン化合物及び最近の報告

第三圖 $U(r)$ 曲線 n , 基状態; a , 刺戟状態

によれば Bromphosgen²⁴⁾等の如きその例である。
 この場合 $U(r)$ 曲線は第三圖(4)の如くなつて刺戟
 状態(a)には安定な極小點が無い、即ち、分子は吸収
 の爲に電子轉移が起れば必ず分解する場合である。

分子が上の如く光の吸収によつて直ちに第一次的
 に解離する場合には前の増感反應の場合と異つて量
 子生成率は整数値を與へ、且つ壓力に無關係なもの
 となる。即ち初期反應は單分子的に進行する。その
 よい例は Warburg の HJ 分解反應に見られる。

即ちこの反應の量子生成率は實驗的に 2 を得て居るから、



—(紹介)—

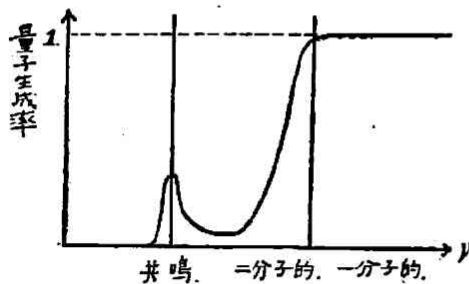
(104)

(北川徹三) 分光學と光化學反應

の形によつて進行する事が明かである。

解離原子の状態 之迄は解離生成物たる原子の状態に就ては問題としてゐなかつたが、光の爲に解離して出来た原子は共に正規の原子である事は殆ど無くて必ず一方が正規、他方が刺戟原子であるか、又は共に刺戟原子であるかである。例へばHalogen の分解に於ては一個は正規原子 $^3P_{2/2}$ 、他の一個は準安定刺戟原子 $^2P_{1/2}$ が生ずる。⁽⁵⁾ それ故に化學解離熱、即ち分子が二個の正規原子に分解するエネルギーを求むるには、スペクトルの收斂點の振動數から計算した解離熱から、生成原子の刺戟エネルギーに相當するものを差引かねばならない。扱て斯くして生じた刺戟原子の刺戟状態は面白い事に、多くは準安定状態である。例へば O_2 に $\lambda 1750$ の光を當てると正規 3P 原子と刺戟エネルギー 45 kcal を持つた準安定状態の 1D 原子とが出来る。後者は原子としての化學的活性を持つてゐる上に更に 45 kcal の過剰のエネルギーを有してゐるから、これが第二次の化學反應にあづかる上に大きい役割をすると考へられる。即ち解離によつて直接生じた刺戟原子による化學反應が存在する事が想像出来るが果してかゝる反應が實際に存在するか否かを確め得たならば興味ある事と思ふ。

第 四 圖
光化學的分子解離の量子生成率



量子生成率 夫れ故にこの種の光化學反應に就ては次の如き結論になる即ち帶の收斂點よりも短波長の部分に於ける連續吸收又はHJの如き單純なる連續吸收に於ては(連鎖反應を除く)分解は單分子的に進み、量子生成率は理論的の整數値を與へる。スペクトルの

收斂點以下の長波長の部分は分子を解離するには不十分であるが、二次的に衝突によつて解離を起す事は可能なエネルギーを持つてゐる(増感分解)。この場合に

は解離は二分子的に進み、量子生成率は分數値を與へる。近來收斂點より長い波長即ち帶域 (Bandengebiet) の光を當てゝするハロゲンの反應が研究されてゐるが、此の場合は連續域の光を當てた場合とは異つた速度で反應が進行する事が確められてゐる。そして波長が收斂點に近づくに随つて量子生成率は増加して第四圖に示す如く 1 に近づく。

第四表には種々の氣體分子の解離熱及び收斂點の波長などを一括して示す。

第 四 表

	解離熱(Kcal/Mol)		増感分解の 起る波長	光化學分解の起 る波長(收斂點)	分子吸 收の起る波長
	D	D'			
Cl ₂	57.0	59.5	λ 5000	λ 4780	~λ 5800
Br ₂	45.2	55.6	6300	5100	7600
J ₂	35.2	56.8	8050	4995	8000
HCl	101	103.5	2800	2740	2700
HBr	85	95.5	3350	2970	2900
HI	70	91.5	4070	3100	3100
H ₂ O	112	204	2550	1390	1800
H ₂	101	335(!)	2300	850	1110
O ₂	118	163	2400	1750	2020
N ₂	210	(?)	1350	(?)	1450
CO	240	235(?)	1200	1000(?)	1550

此の型式の反應に於てハロゲンを用いた反應は常にハロゲン分子の第一次解離によつて反應が進む事は確かであるが、これに反して N₂, CO は解離熱の大なるが爲に普通の光化學反應に於ては光によつて第一次的に分解する事は少ない、即ち光に對して不活性な分子である。H₂, O₂, H₂O に就ても普通の光では分解する事は少い。然し水銀蒸氣の増感作用によつて容易に分解する事のあるのは既に述べた通りである。

眞乾板の光化學反應 扱て此の章を終るに當つて、最も古くからよく知られ

た寫眞乾板の光化學反應について述べてみたい。寫眞乾板の場合は固體の AgBr に関するものであるから、今迄述べて來た理論は直ちに其儘適用する事は出来ないかも知れない。然し多くの實驗の結果から寫眞作用の第一次反應としては光に依つて AgBr が Ag と Br とに分解すると考へられて居り、その量子生成率もある程度の確さを以て 1 であると測定されてゐる (Eggert, Noddack)。夫れ故に固體の AgBr の吸収スペクトルは丁度寫眞乾板の長波長の感光限度 $\lambda 4600$ から始まる所の純粹の連續スペクトルであると思はれる。寫眞乾板が色素に依つて増感される作用に就ては色々の説明があるが色素で染める事が AgBr の結晶表面に或種の擾亂作用を起し實際に解離に要するエネルギーを下げる事にあるらしい。²⁰⁾

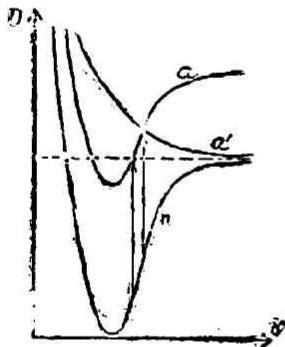
それは兎に角寫眞作用を一種の光化學反應としてみるときは乾板に於ける第一次反應は AgBr が Ag と Br とに解離する反應であつて、次に乾板の現像によつて二次反應(連鎖反應, 量子生成率 10^9) に移る。此の點に我々は初期反應と第二次反應とが完全に分離せられた光化學反應の逆例を見る事が出来るのである。

III. Prädissoziation による光化學反應

Prädissoziation の意義 今迄取り扱つて來た問題は主として二原子分子の分子構造に関するものであつたが、多原子分子になると研究の困難と理論の不足のために未だ殘念乍ら二原子分子に比して殆ど何物も知られてゐないと言つてよい。只多原子分子の場合最も多く現れる現象として V. Henri (Structure des Molécules, 1925) の發見して、自ら名付けた Prädissoziation なる現象が比較的詳細に研究せられてゐるから之に就て述べる事にしよう。この現象は分子の吸収スペクトルに於てある波長の所から急に帶の微細構造を失つて、一つ一つの帶は夫れ自身一個の連續スペクトルの觀を呈する様になる。即ち分子の廻轉の量子化の爲に現れてゐた帶を構成する線スペクトルがある原因の爲に量子化されなくなつて、朦朧化した爲に生ずる現象である。この様な回轉線が連續的に擴がると云ふ事は分子の解離に關係してゐる事を示してゐるのである。即ち分子は刺戟狀態と

なつてある振動のエネルギーを得て振動する間に同じ高さに存在する他の不安定な状態との間に共鳴現象が起り、その爲に分解の確率は非常に大となつて、平均生命は従つて小さくなり、一回の回轉を終らぬ内に分子は解離してしまふ。^(27, 28) 分子回轉及び分子振動の周期及び刺戟分子の平均生命は 夫々 10^{-11} — 10^{-12} sec, 10^{-13} — 10^{-14} sec 及び 10^{-8} sec の程度であるから回轉による量子化はたとへ破壊されてゐ

第 五 圖
Prädissoziation



ても、振動の量子化による帶狀構造はそのまゝ現れてゐる事を理解する事が出来る。U(r) 曲線によつて Prädissociation を説明すると第五圖の如く正規状態(n) 及び刺戟状態(a)の他に第三の不安定な状態(a')があつて、a を振動しつつある分子は a と a' との交點に於て a' に移行し、分解が起ると考へられる。それ故に Prädissociation の起り始めた波長から分子解離熱を計算する事が出来る (Prädissociation に就ては別に稿を改めて説く機會があると思ふ)

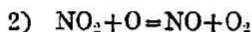
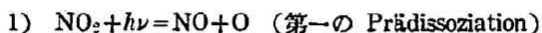
第 五 表

	Prädissoziation	Kcal	分解生成物	Kcal (他の方法による測定値)
NO ₂	(1.) 23800—3700	75—77	NO+O	71
	(2.) 22450	116	NO+O'	116
SO ₂	~2500	~112	SO+O	~110
S ₂	(1.) 22795	101	S+S	101
	(2.) 22590	109	S+S'	?
NH ₃	>2260	<125	NH ₂ +H	~ 90
H ₂ CO	22670	107	HCO+H	~100
Cl ₂ CO	~2700	~100	ClCO+Cl	~ 80
CH ₃ CHO	23050	95	? +H	~100
C ₆ H ₅ CHO	22550	110	? +H	~100

Prädissoziation から求めた解離熱の値は第五表に一部を示す通りである。

例, NO_2 , NH_3 . Prädissoziation による光化學反應の内 で最も詳細に研究せられてゐるのは NO_2 である (光化學的には Norrish²⁹⁾ によつて, 分光學的には Kondratjew³⁰⁾, Herzberg³¹⁾ 及び Mecke³²⁾ によりて)。 NO_2 の分子構造は恐らく $\text{O}=\text{N}-\text{O}-$ であると考へられてゐるが, NO_2 から一個の O 原子 (一重結合) を分離するエネルギーは 71 kcal, 第二の O 原子 (二重結合) を分離するには 150 kcal を要する。 NO_2 の Prädissoziation スペクトルは波長の異つた場所に二箇所ある事が觀察されてゐる。第一は $\lambda 3700-3800$ (即ち 75-77 kcal) に於て, 第二は $\lambda 2450$ (即ち 116 kcal) に於て始まつてゐる。即ち第一の Prädissoziation は少しエネルギーの値は大きく出てゐるが NO_2 が NO と正規 O 原子 (一重結合) とに分解する場合に相當して居る事が判る。同様に第二の Prädissoziation は NO と刺戟された O 原子 (^1D , 刺戟エネルギー 45 kcal) とに分解する場合に相當してゐる。

Norrish²⁹⁾ の行つた純光化學的研究の結果からも NO_2 の分解を證明する事が出来る。即ち NO_2 は $\lambda 7000$ から紫外に至る廣範圍に吸収を持つてゐるが, 彼の行つた實驗では $\lambda \lambda 5790, 5770, 5461, 4358$ の水銀燈の線は NO_2 に對して何等の反應をも示さない。所が $\lambda 4046$ (70.5 kcal) になると始めて 0.74 の量子生成率が現れ, 遂に Prädissoziation を起す波長に達すると即ち $\lambda 3350$ 及び $\lambda \lambda 3131-2967$ に於ては夫々 2.10 及び 2.07 の量子生成率を與へ理論數 2 に一致する。この反應型式は次の様である。



又 NO_2 に就て螢光能を調べてみても同じ結果が得られる。即ち Prädissoziation が起つて, 量子生成率が完全に 2 となる波長に於ては螢光が全く消失してゐる。この例は Prädissoziation の最も典型的な實例であるが, 光による分子の

分解が Prädissosiation によつて起る場合も、II の如く連続吸収によつて起る場合も分解の機構は異なるが光化學的には全く同一に取扱はれるものである事が判る。

今一つ有名な Prädissosiation の實例として、分解生成物が化學的に確められた例をあげてみよう、Bonhoeffer 及び Farkas³³⁾ の研究によると NH_3 は $\lambda 2200$ で Prädissosiation スペクトルを現はす。今 O_2 と H_2 との混合氣體を爆發溫度の近くに迄熱しておきこれに NH_3 を混じて適當な短い波長の光 ($< \lambda 2200$) を送れば爆發を誘起する。これは NH_3 の Prädissosiation³⁴⁾ によつて、爆鳴瓦斯の連鎖反應を生ずるに必要な H 原子が與へられたからである。その他の場合にも熱した爆鳴瓦斯は分解生成物として生じた H 又は O 原子を検出するに便利である。³⁵⁾

量子生成率 扱て Prädissosiation に依る光化學反應に於ては先きに NO_2 の例に於ても述べた通り、Prädissosiation によつて分解する分子の刺戟状態に於ける平均生命は 10^{-11}sec 程度のものであつて、普通分子間に相次いで起る二衝突間の平均時間 10^{-9}sec よりも遙かに小さいから、事實上 Prädissosiation による分解は純然たる單分子反應として起り、量子生成率及び其の他の反應の様子は全く第一次解離原子による反應と同一である。

要 約

以上我々は今日の光化學の問題の一として「光の吸収によつて分子は如何にして活性となるか」に就て三の場合を考へて來た。即ち

(I) 刺戟状態に在る分子(原子)による反應、

(A) 刺戟分子(原子)がエネルギー媒介者として作用する場合、

スペクトルは普通の有様を呈した線又は帶スペクトルである。又螢光作用がある。初期反應は二分子衝突によつて起るから、量子生成率は1よりも小さく、且

(110)

(北川徹三) 分光學と光化學反應

つ壓力に非常に影響される。量子生成率の値は(1) 平均生命の長い準安定分子(原子)或は(2) 作用面積の大きい共鳴現象を利用して増大せしめる事が出来る。

(B) 光の吸収が分子内の結合状態を変化して、原子結合手を分離する場合。

〔II〕 第一次解離原子による反應、

吸収スペクトルの特異な點は連續スペクトルである事である。又螢光能の消滅によつても判る。初期反應に於ける分解は純然たる一分子反應として行はれるから、量子生成率は理論的の整數値を與へる。従て壓力に影響される事はない。(連鎖反應を除いて)、特別な場合として第二次的衝突によつて解離する場合がある。この場合は量子生成率は分數値を示す。

〔III〕 Prädissoziation による反應、

スペクトルは特異な Prädissoziationsspektrum を呈する。又螢光能は全くない。Prädissoziation によつて分解する分子の平均生命は非常に短いから事實上分解は單分子的に進み、随つて量子生成率其他の性質は全く第一次解離分子による反應と同一である。即ち量子生成率は理論的整數値を與へ、壓力に無關係である。

文 献

- 1) "Photochemical Processes," Trans. Farad. Soc. 27, 359, (1931)
- 2) Mecke, R.: Phys. Z. 33, 1, (1932)
- 3) "Photochemical Reaction in Liquids and Gases," Trans. Farad. Soc. 21, 437, (1925)
- 4) 市川: 光化學の基礎法則, 本誌 2, 紹介 81, (1928) 参照
- 5) Franck, J. und Cario, G.: Z. Phys. 11, 161, (1922)
- 6) Compton, K. T. and Turner, L. A.: Phil. Mag. 48, 360, (1924)
- 7) Gaviola, E. and Wood, R. W.: Phil. Mag. 6, 1191, (1928)

—(紹介)—

- 8) Beutler, H. und Rabinowitsch, E.: Z. phys. Chem. 88, 403, (1930)
- 9) Mecke, R.: Z. phys. Chem. 87, 121, (1930); Z. Elektrochem. 36, 589, (1930)
- 10) 市川, 城野: 本誌 4, 紹介 183, (1930)
Bay, Z. und Steiner, W.: Z. phys. Chem. B, 9, 93, (1930)
- 11) Childs, W. H. J. und Mecke, R.: Z. Phys. 68, 844, (1931)
- 12) Mecke, R.: Z. phys. Chem. Bodensteinband, 392, (1931)
Schumacher, H. J.: J. Am. Chem. Soc. 52, 2377, (1930)
Riesenfeld u. Wassmuth: Z. phys. Chem. B. 8, 314, (1930)
- 13) Beutler, H. und Josephy, B.: Z. Phys. 53, 747, (1929)
Nordheim, L.: Z. Phys. 36, 496, (1926)
- 14) Cario, G. und Franck, J.: Z. Phys. 17, 202, (1926)
- 15) Franck, J.: Trans. Farad. Soc. 21, (1925)
- 16) Mecke, R.: Ann. d. Phys. 71, 104, (1923)
- 17) Dymond, E. G.: Z. Phys. 34, 553, (1925)
- 18) Bonhoeffer, K. F. und Farkas, L.: Z. Phys. Chem. 132, 255, (1928)
- 19) Senftleben, H.: Ann. d. Phys. (5,) 2, 847, (1929)
- 20) Turner, L. A.: Phys. Rev. 27, 397, (1926)
- 21) Condon, E. A.: Phys. Rev. 32, 858, (1928)
- 22) Bonhoeffer, K. F. und Steiner, W.: Z. phys. Chem. 122, 287, (1926)
- 23) Sommermeyer: Z. Phys. 56, 548, (1929)
- 24) Schumacher, H. J. u. Bergmann, P.: Z. phys. Chem. B. 13, 269, (1931)
- 25) Franck, J. u. Kuhn, H.: Z. Phys. 43, 164, (1927)
- 26) Weigert, F.: Trans. Farad. Soc. 27, 533, (1931)

(112)

(北川徹三) 分光學と光化學反應

- 27) 最近の Prädissociation に関する綜合的論説は
 Herzberg, G.: Erg. d. exakt. Naturwiss. X. 207, (1931)
 Henri, V.: Leipziger Vorträge. Molekülstruktur, 131, (1931)
- 28) Herzberg, G.: Z. Phys. 61, 604, (1930)
 R. de L. Kronig: Z. Phys. 50, 347, (1928); 62, 300, (1930)
- 29) Nossish, R. G. W.: J. Am. Chem. Soc. 761, (1927); 1158, 1604,
 1611, (1929)
- 30) Kondratjew, V.: Z. phys. Chem. B. 7, 70, (1930)
- 31) Herzberg, G.: Z. phys. Chem. B. 10, 189, (1930)
- 32) Mecke, R.: Naturwiss. 17, 996, (1929); Z. phys. Chem. B. 7, 108,
 (1929)
- 33) Bonhoeffer, K. F. u. Farkas, L.: Z. phys. Chem. 134, 337, (1927)
- 34) Farkas, L., Haber, F. u. Harteck, P.: Naturwiss. 18, 266, (1930);
 17, 674, (1929)
- 35) Schumacher, H. J.: J. Am. Chem. Soc. 52, 2584, (1930)
- 36) Jost; Z. Phys. Chem. 134, 92, (1928),
 Schumacher, H. J. u. Stieger, G.: Z. Phys. Chem. B. 12, 348, (1931),
 Hertel, W.: Z. phys. Chem. B. 14, (1931)